



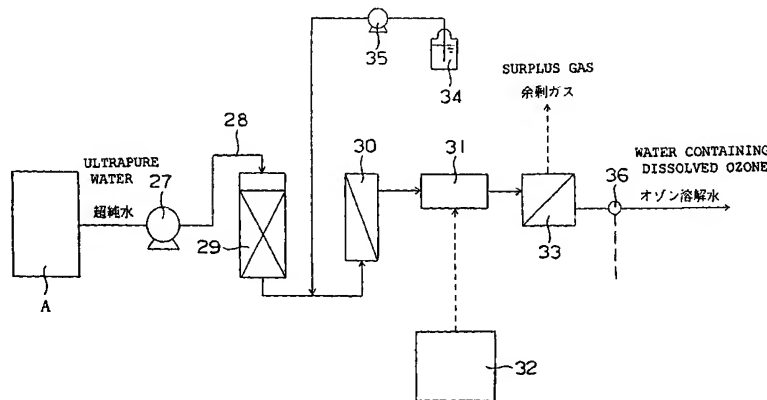
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 B01F 1/00, C02F 1/44, 1/32, C01B 13/10, B01J 31/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/64568</p> <p>(43) 国際公開日 2000年11月2日(02.11.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01823</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月24日(24.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/119939 1999年4月27日(27.04.99) JP 特願平11/211290 1999年7月26日(26.07.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 栗田工業株式会社 (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.)(JP/JP) 〒160-0023 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 森田博志(MORITA, Hiroshi)(JP/JP) 太田 治(OTA, Osamu)(JP/JP) 水庭哲夫(MIZUNIWA, Tetsuo)(JP/JP) 塚本和巳(TSUKAMOTO, Kazumi)(JP/JP) 〒160-0023 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内 Tokyo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 内山 充(UCHIYAMA, Mitsuru) 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目4番1号 TSI須田町ビル8階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: APPARATUS FOR PRODUCING WATER CONTAINING DISSOLVED OZONE

(54)発明の名称 オゾン溶解水の製造装置



(57) Abstract

An apparatus for producing a water containing dissolved ozone, characterized as comprising (A) an ultrapure water supplying piping, (B) a catalytic reaction section which is connected with the ultrapure water supplying piping and in which the ultrapure water is contacted with an oxidation-reduction catalyst, (C) a filtering unit in which the ultrapure water from the catalytic reaction section is filtered, and (D) an ozone dissolving unit in which ozone is dissolved into the ultrapure water from the filtering unit; and an apparatus for producing a water containing dissolved ozone comprising an ultrapure water producing unit equipped with an ultraviolet radiation device and an ozone dissolving unit in which ozone is dissolved into the ultrapure water produced in the ultrapure water producing unit, characterized as further comprising, between the ultraviolet radiation device and the ozone dissolving unit, a catalytic reaction section which is packed with an oxidation-reduction catalyst. The apparatus for producing a water containing dissolved ozone can be used for removing even a trace amount of an ozone decomposing substance contained in an ultrapure water and thus for obtaining a water containing dissolved ozone with a high content of residual ozone after the transportation thereof over great distances.

(A)超純水が供給される超純水供給配管、(B)超純水供給配管に連結し、超純水を酸化還元触媒と接触させる触媒反応部、(C)触媒反応部を経た超純水をろ過するろ過装置及び(D)ろ過装置から排出される超純水にオゾン溶解させるオゾン溶解装置を有することを特徴とするオゾン溶解水の製造装置、並びに、紫外線照射装置を備えた超純水製造装置と、該超純水製造装置で製造された超純水にオゾン溶解装置とを有するオゾン溶解水の製造装置であって、紫外線照射装置とオゾン溶解装置との間に、酸化還元触媒を充填した触媒反応部を設けてなることを特徴とするオゾン溶解水の製造装置。本発明のオゾン溶解水の製造装置は、超純水中に含まれる微量のオゾン分解性物質を除去し、オゾン溶解水を長距離送給してもオゾン濃度の低下が少なく、溶存オゾンの残存率の高いオゾン溶解水を得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明細書

オゾン溶解水の製造装置

技術分野

本発明は、オゾン溶解水の製造装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、超純水中に含まれる微量のオゾン分解性物質を除去し、オゾン溶解水を長距離送給してもオゾン濃度の低下が少なく、溶存オゾンの残存率の高いオゾン溶解水を得ることができるオゾン溶解水の製造装置に関する。

背景技術

半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板、フォトマスク用石英基板などの電子材料の表面から異物を除去することは、製品の品質と歩留まりを確保する上で極めて重要であり、この目的のためにウェット洗浄が広く行われている。有機物汚染や金属汚染の除去には、強い酸化力を有する洗浄液の適用が有効であり、従来、硫酸と過酸化水素の混合液（SPM洗浄液）や、塩酸と過酸化水素と超純水の混合液（SC2洗浄液）などによる高温洗浄が採用されていた。

近年、洗浄工程の簡略化、省資源化、室温化が求められるようになり、溶存オゾン濃度が数mg／リットル程度でありながら、極めて強い酸化力を発揮して、電子材料表面の有機物汚染や金属汚染を効果的に除去するオゾン溶解水が、ウェット洗浄に使われるようになってきた。オゾン溶解水は、溶存オゾンが分解すると、単なる高純度の水に戻る点に特長があるが、溶存オゾンは経時的に自己分解して酸素ガスとなるために、オゾン濃度の維持管理が困難であり、長距離配管による送給は困難とされていた。このために、オゾン溶解水は洗浄装置の近傍で製造され、直ちに使用されていた。

これに対し、本発明者らは、先に、オゾン含有ガスと超純水とを送給配管内で混合しつつ送給することにより、オゾン濃度の低下が抑制され、長距離送給が可能となることを見だし、特開平11-038181号公報において、第1図に

示すオゾン溶解水の供給装置を提案した。すなわち、酸素ガス容器 1 と窒素ガス容器 2 から、無声放電方式のオゾン発生器 3 に酸素ガスと微量の窒素ガスの混合ガスを送って、オゾンと酸素ガスの混合ガスを製造し、オゾン溶解装置 4 において、イオン交換装置、膜装置、紫外線照射装置などを用いて製造された超純水中に、エジェクター、ポンプなどを用いて送り込む。オゾンと酸素ガスの混合ガスは、超純水と混合して気液混合状態となり、オゾンが水中に溶解してオゾン溶解水が生成し、さらに気液混合状態のまま気液混合流体送給配管 5 の中を流れる。水中に溶解したオゾンは、自己分解により酸素ガスとなるが、自己分解によるオゾンの減少分は、気相中のオゾンが水相中に溶解することにより補われるので、水中のオゾン濃度をほぼ一定に保つことができる。オゾン溶解水は、分岐管 6 から取り出され、気液分離されたのちユースポイント 7 で消費される。分岐管から取り出されなかった余剰のオゾン溶解水は、気液分離器 8 に導き、気相と水相に分離する。次いで、オゾン分解装置 9 及び 10 において気相及び水相中のオゾンを分解したのち、気相は排ガスとして大気開放し、水相は排水として回収し、必要な処理を行って再利用する。

このオゾン溶解水の供給装置によれば、オゾン溶解水を長距離送給しても、送給中におけるオゾン濃度の変動が少なく、ユースポイントにほぼ一定した濃度のオゾン溶解水を供給することができる。しかし、この装置は、オゾン溶解水中のオゾンの自己分解による減少を気相中のオゾンの溶解により補うために、過剰のオゾンが必要である。このために、オゾン溶解水中におけるオゾンの分解が少なく、オゾン溶解水を長距離送給しても、送給中におけるオゾン濃度の低下が少なく、溶存オゾンの残存率の高いオゾン溶解水が求められるようになった。

本発明は、オゾン溶解水を長距離送給してもオゾン濃度の低下が少なく、溶存オゾンの残存率の高いオゾン溶解水を得ることができるオゾン溶解水の製造装置を提供することを目的としてなされたものである。

発明の開示

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、オゾン溶解水

におけるオゾン濃度の低下は、オゾン溶解水の原水とする超純水中にオゾンの分解を促進する微量物質が存在すること、該微量物質は、酸化還元触媒と接触させることにより、効果的に除去し得ること、及び、該微量物質は、超純水製造の過程において、過剰量の紫外線照射を行うことにより発生することを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、オゾン溶解装置に供給される超純水から、予めオゾンの分解を促進する微量物質を除去しておくことを目的とするものであり、該微量物質をオゾン溶解装置に供給される超純水と、又は、該超純水の製造過程にある水と、酸化還元触媒とを接触させることにより除去するものである。具体的には、本発明は、

(1) (A)超純水が供給される超純水供給配管、(B)超純水供給配管に連結し、超純水を酸化還元触媒と接触させる触媒反応部、(C)触媒反応部を経た超純水をろ過するろ過装置及び(D)ろ過装置から排出される超純水にオゾンを溶解させるオゾン溶解装置を有することを特徴とするオゾン溶解水の製造装置、及び、

(2) 紫外線照射装置を備えた超純水製造装置と、該超純水製造装置で製造された超純水にオゾンを溶解するオゾン溶解装置とを有するオゾン溶解水の製造装置であって、紫外線照射装置とオゾン溶解装置との間に、酸化還元触媒を充填した触媒反応部を設けてなることを特徴とするオゾン溶解水の製造装置、を挙げることができる。

このような本発明は、次のように説明することができる。すなわち、紫外線照射装置を備えた超純水製造装置で製造された超純水に、オゾンを溶解してオゾン溶解水を製造すると、オゾン溶解水中のオゾンの自己分解速度が大きく、オゾン濃度が急速に低下する場合がある。この原因を究明すると、紫外線照射量が過大になったとき、オゾンの自己分解速度が大きくなることが判明した。有機体炭素(TOC)の分解に対して過剰量の紫外線が照射されると、紫外線がTOCの分解のほかに水分子にも作用して、OHラジカルとHラジカルが生成し、これらのラジカルは再結合してふたたび水分子となるが、その中間のラジカル状態がある程度継続され、これに起因してオゾンの分解が促進されるものと推定される。

超純水製造においては、製造される超純水の水質目標値を設定するが、通常、水質目標値の一つとしてT O Cがある。目標値のT O Cを得るために、一次純水中に残存する有機物の濃度が変動することを考慮した上で、予想される最大のT O C濃度にも対応できるように、紫外線照射量を過剰に設定することが工程管理の上で好都合である。一次純水のT O Cの変動に応じて紫外線照射量を調整することにより、過剰量の紫外線照射を避ける手段もあるが、設備と工程管理が複雑になるおそれがある。本発明装置を用いて紫外線照射後の水を酸化還元触媒と接触させることにより、水中に溶解したオゾンの分解が抑制されるので、一次純水中のT O Cを十分に分解することができるように常に過剰量の紫外線照射を行うことができ、既存のオゾン溶解水の製造装置を大きく改造することなく、オゾン溶解水の安定性を向上することができる。本発明装置により、オゾン溶解水の安定性を向上することができる機構は明らかでないが、酸化還元触媒と接触することにより、過剰の紫外線照射により水中に発生したO HラジカルとHラジカル又はこれらが水分子に還元する中間のラジカル状物質が、速やかに水分子となって消滅するためと推定される。

図面の簡単な説明

第1図は、オゾン溶解水をオゾン含有ガスとの気液混合状態で送給するオゾン溶解水供給装置の工程系統図であり、第2図は、超純水製造システムの一例の工程系統図であり、第3図は、本発明装置の一態様の工程系統図であり、第4図は、本発明装置の(A)超純水供給配管の他の態様の工程系統図であり、第5図及び第6図は、本発明装置の(B)触媒反応部の他の態様の工程系統図であり、第7図及び第8図は、本発明装置の(D)オゾン溶解装置の他の態様の工程系統図であり、第9(a)図及び第9(b)図は、超純水製造装置のサブシステムに触媒反応部及びろ過装置を設けた例である。 図中符号は、1は酸素ガス容器、2は窒素ガス容器、3はオゾン発生器、4はオゾン溶解装置、5は気液混合流体送給配管、6は分岐管、7はユースポイント、8は気液分離器、9及び10はオゾン分解装置、11は前処理システム、12は一次純水システム、13はサブシステム、14は

半導体工場、15は回収システム、16は凝集装置、17は二層ろ過装置、18は逆浸透膜装置、19は脱気装置、20はイオン交換装置、21は紫外線照射装置、22は混床式イオン交換装置、23は限外ろ過装置、24は活性炭吸着装置、25はイオン交換装置、26は紫外線照射装置、27は超純水送給ポンプ、28は超純水供給配管、29は触媒反応部、30はろ過装置、31はオゾン溶解装置、32はオゾン発生器、33は気液分離器、34は薬液槽、35は薬注ポンプ、36は計器、37は超純水貯槽、38は超純水返送配管、39はパラジウム担持樹脂、40はカチオン交換樹脂、41はアニオン交換樹脂、42はパラジウム担持樹脂塔、43は混床塔、44はエジェクター、45はインラインミキサー、46は溶解促進兼気泡合一促進部、47は気体透過膜、48は気体透過膜モジュール、49は酸化還元触媒、Aは超純水製造装置である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のオゾン溶解水の製造装置の好ましい形態は、(A)超純水が供給される超純水供給配管、(B)超純水供給配管に連結し、超純水を酸化還元触媒と接触させる触媒反応部、(C)触媒反応部を経た超純水をろ過するろ過装置及び(D)ろ過装置から排出される超純水にオゾンを溶解させるオゾン溶解装置を有する。

オゾン溶解装置に供給される超純水は、通常よく知られているように、種々の分離装置を、適当な順序で組み合わせて構成された超純水製造装置で製造される。第2図は、超純水製造システムの一例の工程系統図である。本システムにおいては、前処理システム11、一次純水システム12及びサブシステム13を経由して製造された超純水が、半導体工場14において使用され、使用後の比較的清澄な排水は回収システム15で処理されたのち、一次純水システムに返送される。

前処理システムは、原水より、懸濁物質、溶存物質などを粗取りするシステムであり、通常、凝集分離装置、ろ過装置、膜ろ過装置、生物処理装置、吸着装置、イオン交換装置などの単位装置が適宜使用される。第2図のシステムにおいては、凝集装置16と二層ろ過装置17が設けられている。

一次純水システムは、前処理を終えた水から、主として溶存塩類を除去するシ

システムである。水中の塩類を除去する脱塩装置としては、2床3塔式純水装置、4床5塔式純水装置、混床式純水装置、電気再生式連続脱塩装置などのイオン交換純水装置や、逆浸透膜、2段逆浸透膜、3段逆浸透膜などの逆浸透膜脱塩装置などが代表的なものである。また、溶存気体を除去するための脱気装置として、炭酸ガスを除去する脱炭酸装置や、溶存酸素ガス(DO)を除去する脱酸素装置などが配置される。脱気装置としては、加熱脱気装置、真空脱気装置、膜脱気装置、触媒脱酸素装置などが用いられる。さらに、殺菌や有機体炭素(TOC)の一部を酸化分解するために、紫外線照射装置が配置される場合もある。第2図のシステムにおいては、逆浸透膜装置18、脱気装置19及びイオン交換装置20が設けられている。

サブシステムは、二次純水システムとも呼ばれるものであり、一次純水システムで得られた純水の水質をさらに向上して超純水とするために、残留している塩類、TOC、微粒子、菌などを徹底して除去する。サブシステムでは、TOCの酸化分解のための紫外線照射装置、イオン交換装置や、精密ろ過膜(MF)、限外ろ過膜(UF)、逆浸透膜(RO)などの膜分離装置などが設けられる。第2図のシステムにおいては、紫外線照射装置21、混床式イオン交換装置22及び限外ろ過装置23が設けられている。

サブシステムで製造された超純水には、オゾンが溶解され、さらに必要に応じて、適当なガスが溶解され、あるいは、適当な薬剤が添加されて洗浄水が調製され、半導体工場14のユースポイントにおいて電子材料の洗浄などに使用される。回収システムは、ユースポイントで使用され排出された洗浄水から、汚染物質や薬剤を除去したのち一次純水システムに返送するものであり、第2図のシステムにおいては、活性炭吸着装置24、イオン交換装置25及び紫外線照射装置26が設けられている。溶存する物質の酸化分解を促進するために、紫外線照射装置において過酸化水素などを添加する場合もある。また、ユースポイントで使用されなかった洗浄水は、そのまま、あるいは、溶存ガスを分離したのち、サブシステムに循環される。

超純水製造装置に紫外線照射装置を設け、紫外線照射することにより、TOC

を酸化分解することができ、あるいは、殺菌することができる。紫外線照射装置は、一次純水システムに設けられる場合もあるが、サブシステムに設置される場合が多い。純水に紫外線を照射することにより、TOCを酸化分解して、炭酸ガス又は低分子量の有機酸とし、アニオン交換樹脂により吸着除去することができる。

第3図は、本発明装置の一態様の工程系統図である。本態様においては、超純水製造装置Aにおいて製造された超純水が、超純水送給ポンプ27により超純水供給配管28に供給される。超純水送給ポンプに特に制限はなく、例えば、ピストンポンプ、プランジャーポンプ、ブースターポンプ、タービンポンプ、ボリュートポンプなどを挙げることができる。これらの中で、ブースターポンプを好適に用いることができる。実用的なオゾン溶解水の製造装置とするためには、超純水にある程度の圧力を与えることが重要である。エジェクターを用いてオゾン含有ガスを超純水通水配管中に引き込む場合には、特に供給水圧を高めておくことが必要である。装置へ供給する超純水の圧力が十分高い場合には特別な手だての必要はないが、そうでない場合の方が多いので、装置入口に超純水の水圧を高めるための超純水送給ポンプを設置することが好ましい。供給される超純水の圧力は、0.2～0.5 MPaであることが好ましい。

本発明装置において、超純水供給配管28は、超純水を酸化還元触媒と接触させる触媒反応部29に連結される。本発明装置において使用する酸化還元触媒に特に制限はなく、例えば、白金触媒、銀触媒、パラジウム触媒などを挙げることができる。これらの中で、パラジウム触媒を特に好適に使用することができる。パラジウム触媒は、金属パラジウム、酸化パラジウム、水素化パラジウムなどのほかに、イオン交換樹脂、アルミナ、活性炭、ゼオライトなどの担体にパラジウムを担持させた触媒を用いることができる。パラジウム触媒の形状に特に制限はなく、例えば、粉末状、粒状、ペレット状など、いずれの形状でも使用することができる。粉末状の触媒は、反応槽を設けて反応槽に適当量を添加することができる、あるいは、反応塔などに充填して流動床として通水処理することもできる。粒状又はペレット状の触媒は、反応塔などに充填して触媒充填塔とし、連続的に

通水処理することができる。触媒充填塔であれば、触媒の流出がなく、固液分離の必要もなく、運転が容易であるので好ましい。

パラジウム担持触媒の場合、パラジウムの担持量は0.1～10重量%であることが好ましい。パラジウム担持触媒の中で、アニオン交換樹脂にパラジウムを担持させたパラジウム担持樹脂は、少ないパラジウムの担持量で優れた効果を発揮するので、特に好適に使用することができる。アニオン交換樹脂にパラジウムを担持させたパラジウム担持樹脂は、アニオン交換樹脂を反応塔に充填し、塩化パラジウムの酸性溶液を通水することにより調製することができる。さらに、この反応塔にホルマリンなどの還元剤を加えて還元することにより、金属パラジウムを担持した触媒とすることができる。超純水を触媒反応部において酸化還元触媒と接触させることにより、超純水中に含まれるオゾンの分解を促進する微量物質を除去することができる。オゾンの分解を促進する微量物質としては、例えば、超純水製造装置中の紫外線照射装置で発生する水の分解生成物であるOHラジカル、Hラジカルなどが考えられる。

本発明装置においては、触媒充填塔にパラジウム担持樹脂とイオン交換樹脂を共存させることができる。パラジウム担持樹脂とイオン交換樹脂の共存の態様に特に制限はなく、例えば、触媒充填塔にパラジウム担持樹脂とカチオン交換樹脂又はパラジウム担持樹脂とカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂を混合状態又は積層状態で充填することができ、パラジウム担持樹脂塔とカチオン交換樹脂塔をこの順に直列に接続することもでき、パラジウム担持触媒塔とカチオン交換樹脂塔とアニオン交換樹脂塔をこの順に直列に接続することもでき、あるいは、パラジウム担持触媒塔と、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混床塔をこの順に直列に接続することもできる。パラジウム担持樹脂とイオン交換樹脂を共存させることにより、パラジウム担持樹脂から極微量のパラジウムイオンが溶出するとしてもイオン交換樹脂で捕捉することができ、また、超純水送給ポンプからイオン成分が溶出するとしてもイオン交換樹脂で捕捉することができ、超純水の高純度を維持することができる。

本発明装置において、触媒反応部を経た超純水は、ろ過装置30においてろ過

される。ろ過装置に使用するろ過膜に特に制限はなく、例えば、限外ろ過膜（UF）、精密ろ過膜（MF）、逆浸透膜（RO）などを挙げることができる。ろ過装置を用いて超純水をろ過することにより、超純水送給ポンプ、パラジウム担持樹脂、カチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂などに由来する微粒子を除去して、超純水の高純度を維持することができる。

本発明装置においては、ろ過装置から排出される超純水に、オゾン溶解装置 31 において、オゾン発生器 32 において発生させたオゾン含有ガスを供給し、オゾンを溶解させる。使用するオゾン溶解装置に特に制限はなく、例えば、フッ素樹脂製の耐オゾン性を有する気体透過膜モジュールや、エジェクター、ガス溶解用ポンプなどのオゾン含有ガスを吸い込ませる装置、バブリング装置などを挙げることができる。これらの中で、エジェクターは装置が簡便であり好適に用いることができる。エジェクターの後段にインラインミキサーを設け、気泡の微細化を行うことにより、オゾンの溶解を促進することができる。オゾン溶解装置として、エジェクターやガス溶解用ポンプを使用する場合には、オゾン溶解水とオゾン含有ガスとの気液混合状態となるので、後段に気液分離器 33 を設けて余剰ガスを分離し、気泡を含まないオゾン溶解水を得ることができる。オゾン溶解装置と気液分離器の間に適当な容量を持たせて通水時間を与えることにより、オゾンの溶解を促進するとともに、微細気泡の合一を促進して気液分離を容易にすることができる。しかし、オゾン溶解装置とユースポイントが離れている場合には、気液混合状態のまま長距離配管で移送し、ユースポイント近傍で気液分離することが好ましい。オゾン分解促進物質が除去されているので、オゾンの自己分解は少ないけれども、長距離移送の間に幾分かは自己分解するので、ガス状のオゾンが水中に溶解して分解したオゾンを補足することになり好都合である。

本発明装置において使用するオゾン発生器に特に制限はなく、例えば、水を電解してオゾンと酸素ガスの混合ガスを生成する装置、酸素ガスを原料として無声放電や沿面放電などによりオゾンと酸素ガスの混合ガスを生成する装置などを挙げることができる。高純度のオゾン溶解水を得るためには、オゾン発生器とオゾン溶解装置の間に、オゾン含有ガス中の微粒子を捕捉するフィルターを装着する

ことが好ましい。

本発明装置においては、薬液槽 3 4 と薬注ポンプ 3 5 を備え、ろ過装置の前段又は後段に薬液注入点を設けて、酸、アルカリなどの薬液を注入することができる。薬注ポンプの代わりに、窒素ガスなどの不活性ガスにより圧送することもできる。酸を注入してpHを下げることにより、溶存オゾンの分解を抑制することができる。この場合、オゾン溶解装置の上流側で酸を注入しておくことが、溶存オゾン濃度維持の面から好ましい。アルカリを注入してpHを上げることにより、オゾン溶解水の洗浄効果を高めることができる。アルカリとしては、例えば、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウムなどを挙げるることができる。本発明装置を用いて製造されたオゾン溶解水は、配管に設けた計器 3 6 により、溶存オゾン濃度、pHなどを測定することができる。測定された溶存オゾン濃度、pHなどに基づいて、超純水へのオゾン含有ガスの供給量や、薬液注入量を調整し、オゾン溶解水の水質を管理することができる。本発明装置において、オゾン溶解装置とその後段は、接液部及び接ガス部が、すべて耐オゾン性の材料で構成されることが好ましい。耐オゾン性の材料としては、例えば、フッ素樹脂、石英、表面を不働態化した金属などを挙げるることができる。

第 4 図は、本発明装置の(A)超純水供給配管の他の態様の工程系統図である。本態様においては、超純水貯槽 3 7 を設けるとともに、超純水供給配管 2 8 を分岐して超純水返送配管 3 8 を設けている。超純水返送配管を設けて超純水を超純水貯槽に返送することにより、超純水の使用量にかかわらず超純水送給ポンプ 2 7 を常に一定の条件で運転することができるので、超純水の使用量が変動しても供給する超純水の圧力を一定に保つことができる。

第 5 図は、本発明装置の(B)触媒反応部の他の態様の工程系統図である。本態様においては、触媒充填塔 2 9 に、パラジウム担持樹脂 3 9、カチオン交換樹脂 4 0 及びアニオン交換樹脂 4 1 が、この順に積層状態で充填されている。

第 6 図は、本発明装置の(B)触媒反応部の他の態様の工程系統図である。本態様においては、触媒充填塔が、パラジウム担持樹脂塔 4 2 と、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混床塔 4 3 からなり、両者がこの順に直列に接続されてい

る。

第7図は、本発明装置の(D)オゾン溶解装置の他の態様の工程系統図である。本態様においては、超純水とオゾン含有ガスがエジェクター44において直接接触し、インラインミキサー45においてオゾン含有ガスが微細な気泡となって超純水中に分散し、溶解促進兼気泡合一促進部46に滞留してオゾンの溶解が進むとともに、微細に分散した気泡が再び合一して大きい気泡となり、気液分離器33において余剰ガスが分離され、気泡を含まないオゾン溶解水が得られる。

第8図は、本発明装置の(D)オゾン溶解装置の他の態様の工程系統図である。本態様においては、耐オゾン性を有するフッ素樹脂製の気体透過膜47を備えた気体透過膜モジュール48が用いられ、オゾン含有ガスは気体透過膜を介して超純水中に溶解する。

上述の実施例では、超純水製造装置において製造された超純水を、オゾン溶解装置の手前に設けた触媒反応部に通水してオゾン分解促進物質を除去する場合を説明してきた。本発明では、オゾン溶解装置に供給される超純水にオゾン分解促進物質が存在しないようにできればよいので、触媒反応部は超純水製造装置の中に組み込まれてもよい。

すなわち、本発明の一態様として、紫外線照射装置を有する超純水製造装置で製造された超純水が、超純水供給配管を介してオゾン溶解装置に供給され、オゾンを溶解するようにしたオゾン溶解水の製造装置において、紫外線照射装置の下流側に触媒反応部を設け、触媒反応部の下流側にろ過装置を設けることができる。

以下にその例を述べる。

第9(a)図及び第9(b)図は、超純水製造装置のサブシステムに触媒反応部及びろ過装置を設けた例である。第9(a)図の態様においては、紫外線照射装置21、混床式イオン交換装置22、限外ろ過装置23からなる通常のサブシステムにおいて、触媒反応部29を紫外線照射装置21の下流側に配置したものである。一次純水は、紫外線照射装置21において紫外線照射を受けたのち、酸化還元触媒を充填した触媒反応部29に導かれ、さらに混床式イオン交換装置22及び限外ろ過装置23を経由して超純水となる。この処理により、紫外線照射装置21

による紫外線照射で、オゾン分解促進物質が生成したとしても、続く触媒反応部 29 において該物質は除去される。そして、触媒やイオン交換樹脂に由来した微粒子が生成したとしても、サブシステム最終段の限外ろ過装置 23 によって除去される。このようにして、オゾン分解促進物質を含有しない超純水が、サブシステムからオゾン溶解装置 31 へ供給される。そして、超純水には、オゾン発生装置 32 において製造されたオゾン含有ガスが、オゾン溶解装置 31 において溶解され、オゾン溶解水が製造される。

第 9(b)図は、本発明のオゾン溶解水の製造装置の他の態様の工程系統図である。本態様においては、混床式イオン交換樹脂装置 22 内のイオン交換樹脂の上部に酸化還元触媒 49 が充填されている。一次純水は、紫外線照射装置 21 において紫外線照射を受けたのち、混床式イオン交換樹脂装置に導かれ、酸化還元触媒 49 と接触し、次いでイオン交換処理され、さらに限外ろ過装置 23 を経由して超純水となる。超純水には、オゾン発生装置 32 において製造されたオゾン含有ガスが、オゾン溶解装置 31 において溶解され、オゾン溶解水が製造される。

第 9(a)図及び第 9(b)図に示す態様の中で、酸化還元触媒が脱イオン用のイオン交換樹脂と同じ塔内に充填されている第 9(b)図に示す態様は、触媒充填塔を別途に設ける必要が全くないので、特に好適に実施することができる。なお、酸化還元触媒を脱イオン用のイオン交換樹脂と同じ塔内に充填する場合、酸化還元触媒は、第 9(b)図に示すようにイオン交換樹脂の最上層に充填することができ、あるいは、イオン交換樹脂の最下層に充填することもでき、アニオン交換樹脂又はカチオン交換樹脂と混合状態とすることもできる。

酸化還元触媒を充填した反応部の後段に限外ろ過膜を備えた第 9(a)図及び第 9(b)図に示す態様の装置は、酸化還元触媒から微粒子が発生した場合にも、微粒子を捕捉して除去することができる。

本発明のオゾン溶解水の製造装置を用いることにより、超純水中に含まれるオゾンの分解を促進する微量物質を除去し、ポンプ、触媒担持樹脂、イオン交換樹脂などから発生する可能性のあるイオンや微粒子も除去することができるので、オゾン溶解水を長距離送給してもオゾン濃度の低下が少なく、溶存オゾンの残存

率が高く、イオンや微粒子などを含まない高い水質のオゾン溶解水を得ることができる。

実施例

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

比較例 1

従来より、紫外線照射装置、混床式イオン交換樹脂塔及び限外ろ過装置を備えたサブシステムを用いて、TOC濃度 $2.0 \mu\text{g}/\text{リットル}$ の一次純水 $10 \text{ m}^3/\text{h}$ を処理して、TOC濃度 $0.5 \mu\text{g}/\text{リットル}$ の超純水を得ていた。紫外線照射装置 [日本フोटサイエンス(株)、AUV-4800TC] は、紫外線ランプ 24 本を備えたもので、全消費電力 4 kW である。また、混床式イオン交換樹脂塔は、強塩基性アニオン交換樹脂 [ダウエックス(株)、550A] 65 リットルと強酸性カチオン交換樹脂 [ダウエックス(株)、650C] 35 リットルを充填したものである。

この超純水のうち $1 \text{ m}^3/\text{h}$ をオゾン溶解水用に分岐し、酸素ガスの無声放電方式で製造したオゾン濃度 $160 \text{ g}/\text{m}^3$ のオゾン含有ガス $125 \text{ リットル}/\text{h}$ 、すなわちオゾンとして $20 \text{ g}/\text{h}$ をエジェクターを介して供給し、オゾン溶解水を製造した。エジェクターから 50 m 離れた位置でオゾン溶解水送給配管からオゾン溶解水をサンプリングし、そのオゾン濃度を測定したところ $5 \text{ mg}/\text{リットル}$ であった。

実施例 1

混床式イオン交換樹脂塔の最上部に、パラジウム 1 重量%担持アニオン交換樹脂 5 リットル、すなわち、層高としてイオン交換樹脂の 5 %分を積んだ以外は、比較例 1 と同じ操作を行った。

得られた超純水の TOC 濃度は $0.5 \mu\text{g}/\text{リットル}$ で、比較例 1 と同じであった。エジェクターから 50 m 離れた位置でサンプリングしたオゾン溶解水のオゾン濃度は、 $9 \text{ mg}/\text{リットル}$ であった。

実施例 2

比較例 1 のサブシステムから得られた超純水を、オゾン溶解水用に $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 分岐した分岐点の下流側に、実施例 1 と同じパラジウム 1 重量%担持アニオン交換樹脂 1 リットルを充填したパラジウム担持樹脂塔と限外ろ過装置を設置して超純水を通水した以外は、比較例 1 と同じ操作を行った。

エジェクターから 50 m 離れた位置でサンプリングしたオゾン溶解水のオゾン濃度は、 $10 \text{ mg}/\text{リットル}$ であった。

比較例 1 及び実施例 1～2 の結果から、オゾン溶解装置の前段にパラジウム担持アニオン交換樹脂を充填した触媒反応部を設け、超純水をパラジウム担持アニオン交換樹脂と接触させ、触媒反応部を経た超純水をろ過装置を用いてろ過することにより、高い水質のオゾン溶解水が得られ、このオゾン溶解水は長距離送給してもオゾン溶解水中におけるオゾンの分解が抑制され、オゾンの残存率が高いことが分かる。

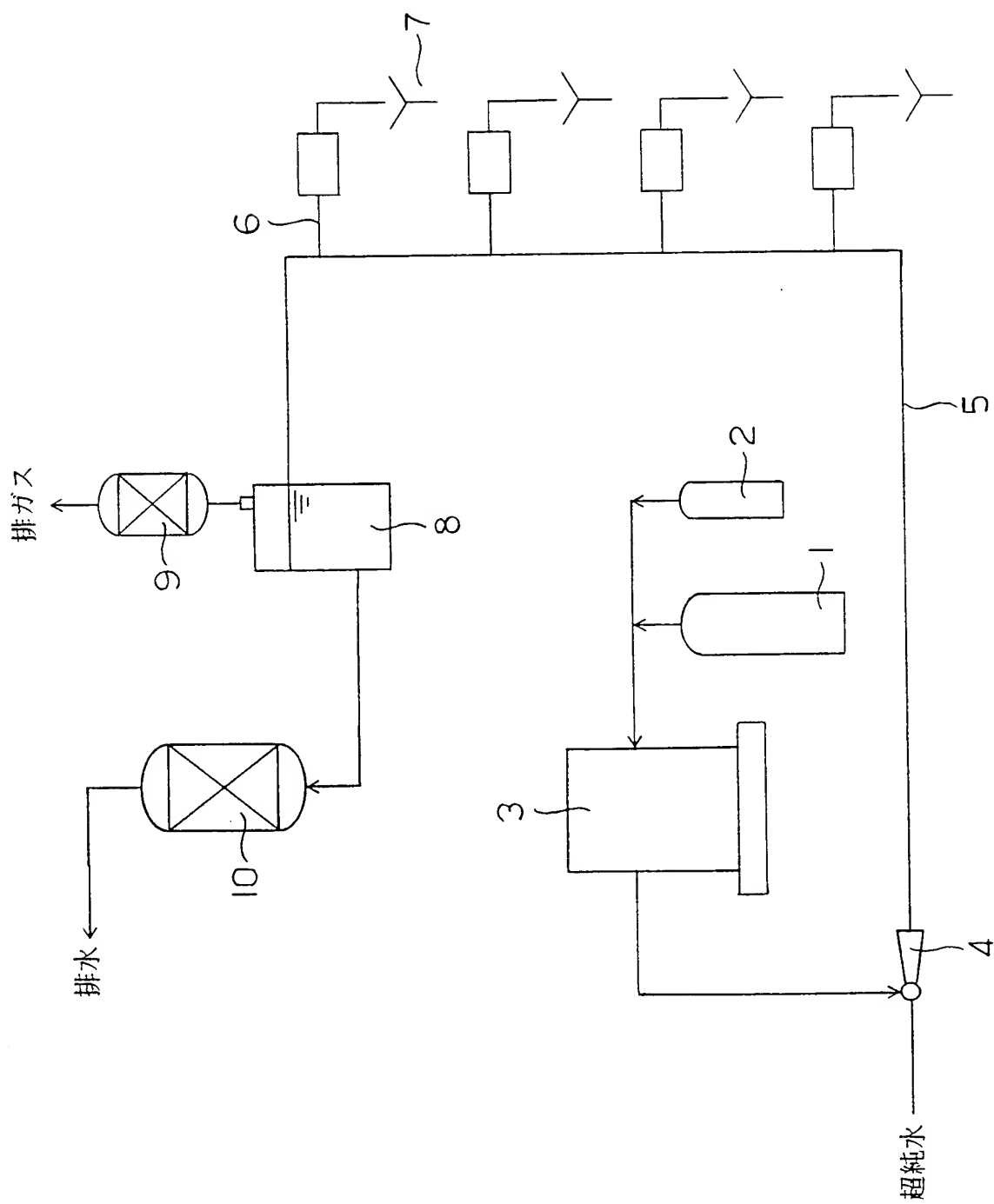
産業上の利用可能性

本発明のオゾン溶解水の製造装置を用いることにより、超純水中に含まれるオゾンの分解を促進する微量物質を除去し、ポンプ、触媒担持樹脂、イオン交換樹脂などから発生するイオンや微粒子も除去することができるので、オゾン溶解水を長距離送給してもオゾン濃度の低下が少なく、溶存オゾンの残存率が高く、イオンや微粒子などを含まない高い水質のオゾン溶解水を得ることができる。また、オゾン溶解水の製造に必要なオゾンの量を節減することができる。

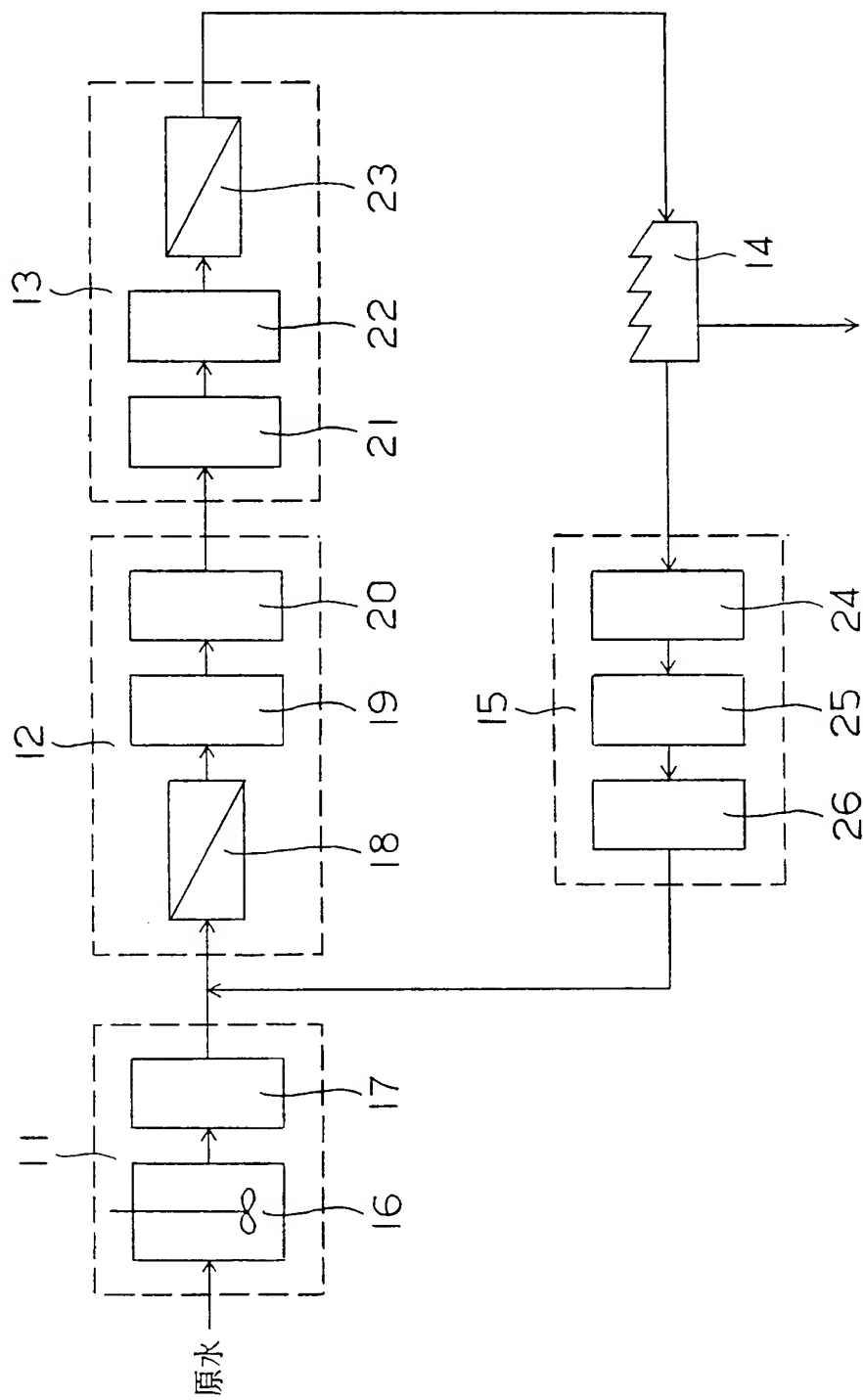
請求の範囲

1. (A)超純水が供給される超純水供給配管、(B)超純水供給配管に連結し、超純水を酸化還元触媒と接触させる触媒反応部、(C)触媒反応部を経た超純水をろ過するろ過装置及び(D)ろ過装置から排出される超純水にオゾン溶解させるオゾン溶解装置を有することを特徴とするオゾン溶解水の製造装置。
2. 供給される超純水が、紫外線照射装置を有する超純水製造装置で製造された超純水である請求項1記載のオゾン溶解水の製造装置。
3. 酸化還元触媒が、パラジウム担持触媒である請求項1記載のオゾン溶解水の製造装置。
4. 触媒反応部が、触媒充填塔である請求項1記載のオゾン溶解水の製造装置。
5. ろ過装置が、限外ろ過膜、精密ろ過膜又は逆浸透膜を備えた装置である請求項1記載のオゾン溶解水の製造装置。
6. オゾン溶解装置が、エジェクタを備えた装置である請求項1記載のオゾン溶解水の製造装置。
7. 紫外線照射装置を備えた超純水製造装置と、該超純水製造装置で製造された超純水にオゾン溶解するオゾン溶解装置とを有するオゾン溶解水の製造装置であって、紫外線照射装置とオゾン溶解装置との間に、酸化還元触媒を充填した触媒反応部を設けてなることを特徴とするオゾン溶解水の製造装置。
8. 酸化還元触媒が、パラジウム担持触媒である請求項7記載のオゾン溶解水の製造装置。
9. 触媒反応部が、触媒充填塔である請求項7記載のオゾン溶解水の製造装置。
10. オゾン溶解装置が、エジェクタを備えた装置である請求項7記載のオゾン溶解水の製造装置。

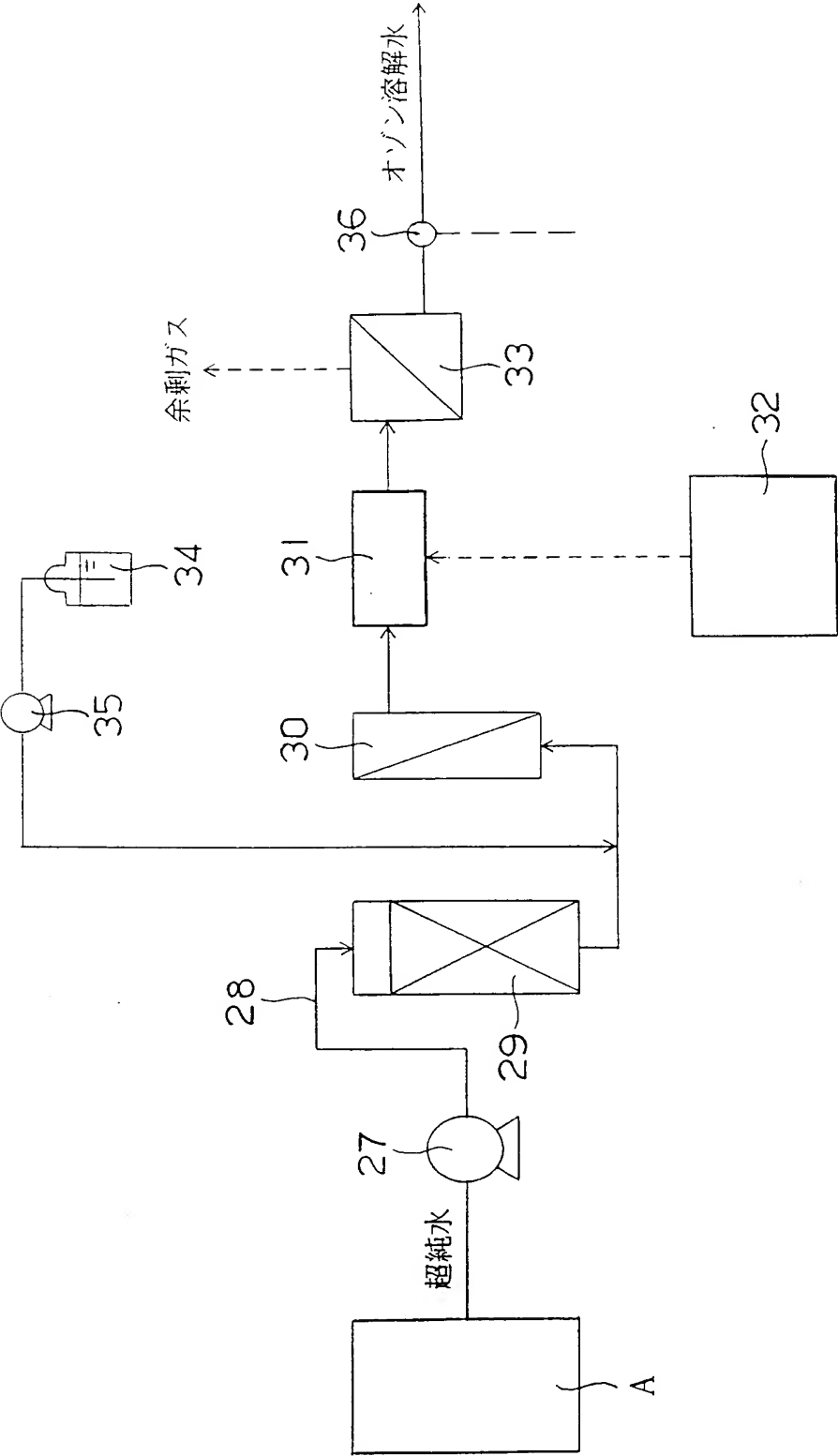
第 1 図



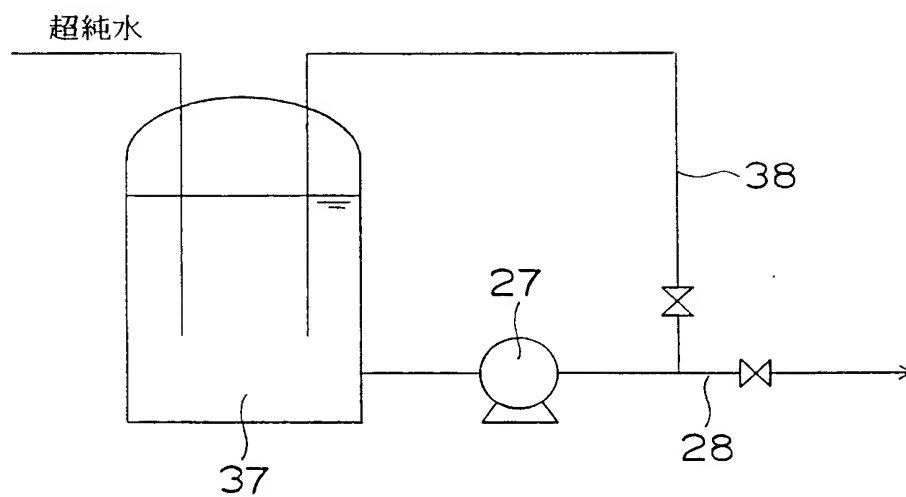
第 2 図



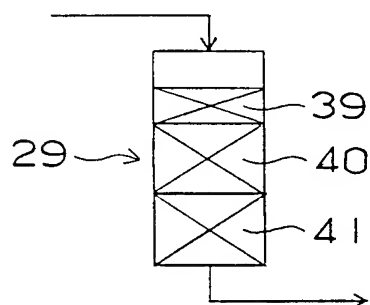
第 3 図



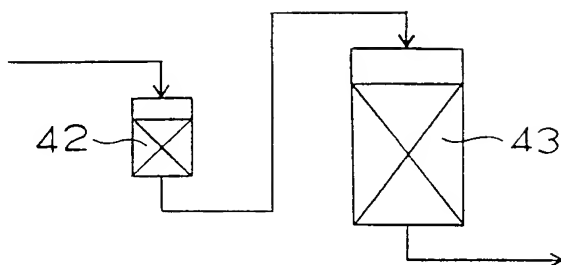
第 4 図



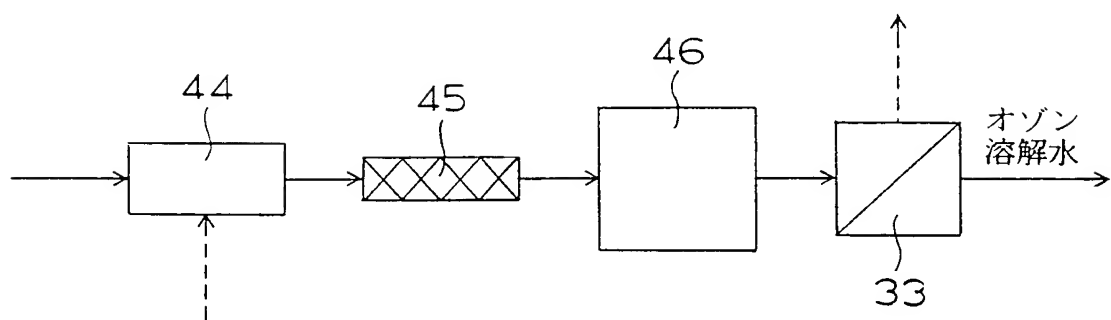
第 5 図



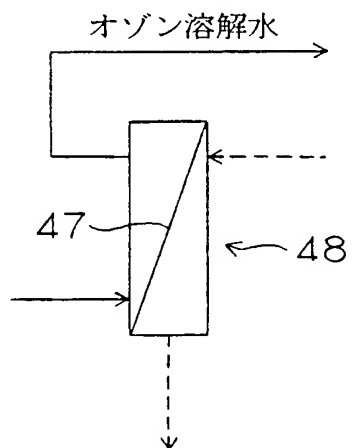
第 6 図

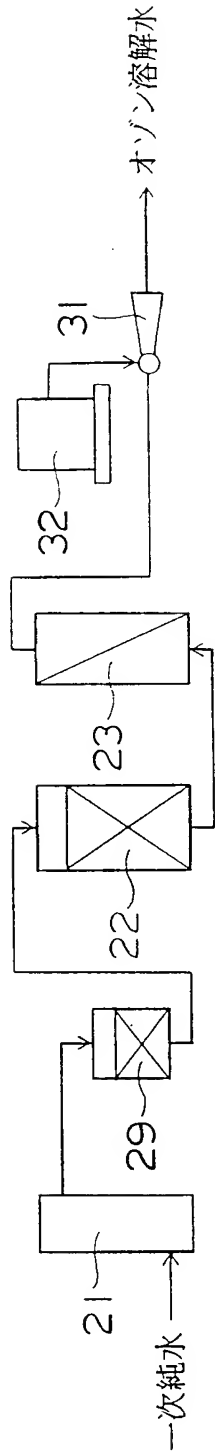


第 7 図

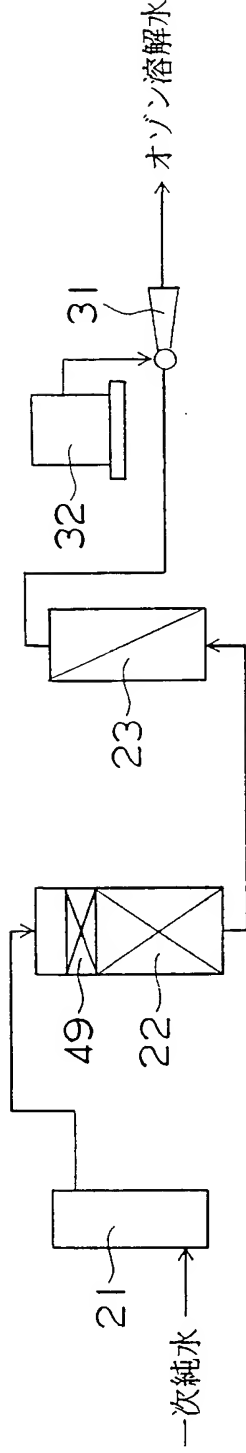


第 8 図





第 9 (a) 図



第 9 (b) 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01F1/00, C02F1/44, C02F1/32, C01B13/10,
B01J31/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01F1/00, C01B13/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-309450, A (Tsubakimoto Kogyo K.K.), 24 November, 1998 (24.11.98) (Family: none)	1-10
Y	JP, 11-29795, A (Kurita Water Industries Ltd.), 02 February, 1999 (02.02.99) (Family: none)	1-10
Y	JP, 11-99394, A (ORGANO CORPORATION), 13 April, 1999 (13.04.99) (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 June, 2000 (19.06.00)Date of mailing of the international search report
27 June, 2000 (27.06.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01F1/00, C02F1/44, C02F1/32, C01B13/10,
B01J31/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01F1/00, C01B13/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2000
日本国実用新案登録公報	1996-2000
日本国登録実用新案公報	1994-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 10-309450, A (椿本興業株式会社), 24. 11 月. 1998 (24. 11. 98), (ファミリーなし)	1-10
Y	J P, 11-29795, A (栗田工業株式会社), 2. 2月. 1 999 (02. 02. 99), (ファミリーなし)	1-10
Y	J P, 11-99394, A (オルガノ株式会社), 13. 4月. 1999 (13. 04. 99), (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 06. 00

国際調査報告の発送日

27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田口 傑

3 F

9621

電話番号 03-3581-1101 内線 3350